

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-163956

⑬ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和60年(1985)8月26日

C 08 L 33/02

C 08 G 59/40

C 08 K 3/00

3/10

5/07

C 08 L 33/04

33/24

// A 41 B 13/02

A 61 F 13/18

7142-4J

6958-4J

7142-4J

7142-4J

7149-3B

6737-4C

審査請求 未請求 発明の数 1 (全9頁)

⑮ 発明の名称 吸水性樹脂の製法

⑯ 特 願 昭59-19064

⑰ 出 願 昭59(1984)2月4日

⑱ 発 明 者 蒔 田 宗 治 高槻市千代田町1-411

⑲ 発 明 者 谷 奥 勝 三 奈良県宇陀郡榛原町萩原128-1

⑳ 出 願 人 荒川化学工業株式会社 大阪市東区平野町1丁目21

㉑ 代 理 人 弁理士 朝日奈 宗太

明 細 書

1 発明の名称

吸水性樹脂の製法

2 特許請求の範囲

1 カルボキシレートを含む重合体単位を重合体の構成成分として含有する吸水性樹脂および不活性な無機質粉末の存在下に、架橋剤および水を吸収せしめ、ついで攪拌下に加熱して架橋反応と水の留去とを行なわせることを特徴とする改質された吸水性樹脂の製法。

2 前記吸水性樹脂が(メタ)アクリル酸重合体の架橋物、多糖類-(メタ)アクリル酸グラフト共重合体の架橋物、(メタ)アクリル酸-アクリルアミド-スルホン化アクリルアミド3元共重合体の架橋物およびこれらのアルカリ金属塩またはアルカリ土類金属塩よりなる群から選ばれた少なくとも1種である特許請求の範囲第1項記載の製法。

3 前記の不活性な無機質粉末が微粒子シリカ、二酸化チタン粉末およびアルミナ粉末よりなる群から選ばれた少なくとも1種である特許請求の範囲第1項記載の製法。

4 前記架橋剤がジグリシジルエーテル系化合物、多価金属塩およびハロエポキシ系化合物よりなる群から選ばれた少なくとも1種である特許請求の範囲第1項記載の製法。

3 発明の詳細な説明

本発明は改質された吸水性樹脂の製法に関する。

吸水性樹脂は生理用品、おむつ、使い捨て雑巾などの衛生関係や保水剤などの農園芸関係に使用されているほか、汚泥の凝固、建材の結露防止、油類の脱水などの用途に用いられている。

この種の吸水性樹脂としては、カルボキシメチルセルロース架橋物、ポリエチレンオキシド部分架橋物、でんぷん-アクリロニトリルグラフト共重合体の加水分解物、ポリアクリル酸塩

部分架橋物、ビニルアルコール-アクリル酸共重合体などが知られているが、いずれのばあいにも吸水能が低かったり、たとえば吸水能が高くても吸水後のゲル強度が弱いとか、吸水後のゲルがべとついた感じのゲルになるとか、吸水速度が遅いなどの欠点を有している。

吸水性樹脂の吸水速度をあげる方法としては、吸水性樹脂の架橋密度を高くし、吸水能を低下させる方法があるが、吸水性樹脂本来の性能である吸水能が低下するため好ましくない。

吸水性樹脂の吸水速度をあげる他の方法としては、吸水性樹脂に、たとえば低級1価アルコールのごとき親水性有機溶剤の存在下に水を混合し、溶解または分散せしめ、吸水性樹脂に水を実質的に均一に吸収させた状態で架橋させ、ついで乾燥させる方法がある。この方法では、水を多く吸収させた状態で架橋させることが吸水性樹脂の性能上好ましいと考えられるが、該方法を採用するばあいには水の使用量が制限され、吸水量が少ない状態でも吸水膨潤状態の樹

脂粒子相互間に凝集がおこり、塊状となりやすく、作業性もわるく、工業的にこなうのに通しているとはいいがたい。したがって該方法においては、多量の親水性有機溶剤の存在下に少量の水を混合し、吸水性樹脂粒子を吸水膨潤状態にせしめ、樹脂粒子間に凝集がおこりにくい状態にして架橋反応させることが必要であるため、製造コストが高い、生産性が低いなどの問題がある。

本発明者らは上記のごとき実情に鑑み、吸水能が良好で、吸水速度および吸水後のゲル強度がともに大きく、吸水後のゲルがべとついた感じにならず、しかも効率よく容易かつ安価に製造しうる改質された吸水性樹脂をうることを目的として鋭意研究を重ねた結果、改質された吸水性樹脂の製造時に不活性な無機質粉末を用いることにより、従来技術において必要不可欠な成分である親水性有機溶剤をまったく使用することなく、前記諸目的を達成せしめうることを見出し、本発明を完成した。

- 3 -

すなわち本発明は、カルボキシレートを有する単量体単位を重合体の構成成分として含有する吸水性樹脂および不活性な無機質粉末の存在下に、架橋剤および水を吸収せしめ、ついで攪拌下に加熱して架橋反応と水の留去とを行なわせることを特徴とする改質された吸水性樹脂の製法に関する。

なお本明細書にいうカルボキシレートとはカルボキシル基、カルボキシル基の塩を包含する概念である。

本発明により改質しうる吸水性樹脂としては、重合体または共重合体の構成成分中にカルボキシレートを有する単量体単位を含有するものであればとくに限定することなく使用される。該吸水性樹脂としては、(メタ)アクリル酸重合体の架橋物、多糖類-(メタ)アクリル酸グラフト共重合体の架橋物、(メタ)アクリル酸-アクリルアミド-スルホン化アクリルアミド3元共重合体の架橋物またはこれらのアルカリ金属塩もしくはアルカリ土類金属塩、たとえばア

- 4 -

クリル酸(塩)重合体、アクリル酸(塩)-メタクリル酸(塩)共重合体、でんぶん-アクリル酸(塩)グラフト共重合体などの架橋物；多糖類-(メタ)アクリル酸アルキルエステルグラフト共重合体のケン化物の架橋物、多糖類-アクリロニトリルグラフト共重合体のケン化物の架橋物、多糖類-アクリルアミド共重合体のケン化物の架橋物、たとえばでんぶん-アクリル酸エチルグラフト共重合体のケン化物、でんぶん-メタクリル酸メチルグラフト共重合体のケン化物、でんぶん-アクリロニトリルグラフト共重合体のケン化物、でんぶん-アクリルアミドグラフト共重合体のケン化物などの架橋物；(メタ)アクリル酸アルキルエステル-酢酸ビニル共重合体のケン化物の架橋物、たとえばメタクリル酸エチル-酢酸ビニル共重合体のケン化物、アクリル酸メチル-酢酸ビニル共重合体のケン化物などの架橋物；でんぶん-アクリロニトリル-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸グラフト共重合体のケン化物の架橋

- 5 -

- 6 -

物：でんぶん-アクリロニトリル-ビニルスルホン酸グラフト共重合体のケン化物の架橋物；ナトリウムカルボキシメチルセルロースの架橋物などがあげられるが、これらに限定されるものではない。これらは単独で用いてもよく、2種以上混合して用いてもよい。

前記本発明により改質しうる吸水性樹脂として好ましいものは、(メタ)アクリル酸重合体の架橋物、多価類-(メタ)アクリル酸グラフト共重合体の架橋物、(メタ)アクリル酸-アクリルアミド-スルホン化アクリルアミド3元共重合体の架橋物またはこれらのアルカリ金属塩もしくはアルカリ土類金属塩である。

本発明により改質しうる吸水性樹脂の粒径にはとくに限定はなく、粉末状あるいは粒子状である限り、とくにその形状、大きさなどに制限はないが、通常約10～600メッシュの粒径を有するものが好ましい。

本発明に用いる不活性な無機質粉末としては、たとえば含水二酸化ケイ素粉末、含水酸化アル

ミニウム粉末、含水酸化チタン粉末、これらの無水物またはこれらを主成分として含有するものの粉末などがあげられ、これらは単独で用いてもよく、2種以上混合して用いてもよい。前記無機質粉末の結晶系には制限はなく、たとえば酸化アルミニウム粉末では α 型、 β 型、 γ 型のいずれも同様に有効に利用でき、酸化チタン粉末では TiO 、 Ti_2O_3 、 TiO_2 のいずれであってもよい。さらにこれらの含水物粉末の含水量にもとくに限定はなく、たとえば水酸化アルミニウム粉末では $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 粉末、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 粉末、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 粉末が、酸化チタン粉末では $\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 粉末、 $\text{TiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 粉末などが同様に用いられる。また前記含水もしくは無水の無機質を主成分として含有する粉末としては、たとえばコロイダルシリカ、ホワイトカーボン、超微粒子状シリカなどの含水二酸化ケイ素および(または)無水二酸化ケイ素(以下、微粒子状シリカという)を主成分とするもの、板状水和アルミナ、繊維状水和アルミ

7 -

ナのように含水および無水の酸化アルミニウムを主成分とするもの、ルチル型またはアナターズ型の含水および無水酸化チタンを主成分として含有するものなどを例示することができる。これら不活性な無機質粉末のうちでは、微粒子上シリカ、二酸化チタン粉末およびアルミナ粉末などが好ましい。該無機質粉末の粒径としては、平均粒径が0.001～10 μm のものが好ましく、0.005～1 μm のものがさらに好ましく、吸水膨潤状態における吸水性樹脂粒子の相互間の分散性を向上させ、流動性を改善させるような特性を有するものが好ましい。

本発明に用いる架橋剤とは、改質される吸水性樹脂中に存在するカルボキシレート、水酸基、スルホン基、アミノ基などの基と反応しうる2個以上の官能基を有する架橋剤であり、このようなものであればとくに限定することなく使用することができる。前記架橋剤としては、たとえばジグリシジルエーテル系化合物、多価金属塩、ハロエポキシ系化合物、アルデヒド系化合

- 8 -

物、イソシアネート系化合物などがあげられる。

前記ジグリシジルエーテル系化合物としては、たとえば(ポリ)エチレングリコールジグリシジルエーテル、(ポリ)プロピレングリコールジグリシジルエーテル、(ポリ)グリセリンジグリシジルエーテルなどのジグリシジルエーテル系化合物が適しており、これらの中でもエチレングリコールジグリシジルエーテルが最適である。

前記多価金属塩としては、吸水性樹脂のカルボキシレートなどとイオン反応による架橋を形成しうる化合物があげられ、具体例としてはマグネシウム、カルシウム、バリウム、亜鉛などの2価金属またはアルミニウム、鉄などの3価金属のハロゲン化物、硫酸塩、硝酸塩、などであり、より具体的には硫酸マグネシウム、硫酸アルミニウム、塩化第2鉄、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、塩化アルミニウム、ポリ塩化アルミニウム、硝酸鉄、硝酸カルシウム、硝酸アルミニウムなどがあげられる。

前記ハロエポキシ系化合物の具体例としては、エピクロルヒドリン、エビプロモヒドリン、 α -メチルエピクロルヒドリンなど、アルデヒド系化合物としては、グルタルアルデヒド、グリオキサールなど、イソシアネート系化合物としては、2,4-トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートなどがあげられる。

前記のような架橋剤は単独で用いてもよく、2種以上混合して用いてもよいが、改質されるべき吸水性樹脂の種類によって適切なものを選定し、使用することが好ましい。その目的とするところは、改質されるべき吸水性樹脂に再度架橋構造を付与し、吸水性樹脂の性質を改質することにあり、このような目的には前記架橋剤のうちでもジグリシジルエーテル系化合物、多価金属塩またはハロエポキシ系化合物が好適である。

本発明においては、改質されるべき吸水性樹脂 100部（重量部、以下同様）に対し、不活性な無機質粉末 0.1～30部、好ましくは 1～20部、

- 11 -

均質に行なわせることができなくなったり、反応自体が進みにくくなったりする。前記水の使用量が 1～100部、好ましくは 10～50部のばあいには、吸水能が良好で、吸水速度および吸水後のゲル強度がともに大きく、吸水してもべとついた感じにならない改質された吸水性樹脂がえられ、しかも従来法のように親水性有機溶剤を使用するというようなことをしなくても、不活性な無機質粉末のみの存在によって、吸水膨潤状態の樹脂粒子の相互間を凝集塊状にすることなく、均一状態となり、充分攪拌できる状態で容易に架橋させることができる。さらに前記のように、本発明においては有機溶剤を全く使用しないため、えられる吸水性樹脂の容積効率（単位体積あたりの出来高）を大巾に向上させることができ、しかも有機溶剤の回収、再生などの工程が不要となり、ひいてはえられる吸水性樹脂のコスト低下にも寄与しうる。

本発明における架橋剤の使用量は、架橋剤の種類、改質すべき吸水性樹脂の種類、用いた水

- 13 -

水 5～100部、好ましくは 10～50部および架橋剤が使用され、改質された吸水性樹脂が製造される。

前記不活性な無機質粉末の使用量が吸水性樹脂 100部に対して 0.1部未満になると、吸水性樹脂に水を加えて半膨潤状態にして攪拌しても、吸水膨潤状態の樹脂粒子相互間に凝集がおり、塊状になり、架橋反応を均質に行なわせることができなくなったり、架橋反応自体が進みにくくなったりする。また該量が 30部をこえても、30部をこえて使用した量に対する効果がほとんどえられないのみならず、吸水性樹脂の重量当りの吸水能が低下する傾向が生ずる。

前記水の使用量が吸水性樹脂 100部に対して 5部未満になると、架橋され、改質された吸水性樹脂の吸水後のゲル強度やゲルのべとつき感が充分に良好になりえず、また 100部をこえて使用すると、たとえ不活性無機質粉末を使用しても、半膨潤状態の吸水性樹脂は該樹脂粒子相互間に凝集がおり、塊状となり、架橋反応を

- 12 -

の量、不活性な無機質粉末の種類や量あるいは改質された吸水性樹脂の使用目的などによって異なるが、通常用いる吸水性樹脂に対して

0.005～5.0%（重量%、以下同様）程度が好ましく、0.01～1.0%がさらに好ましい。一般に架橋剤の使用量が 0.005%未満になると改質効果がほとんどえられず、5%よりも多くなると架橋度が高くなりすぎ、吸水能が低下する傾向が生ずる。

本発明の改質された吸水性樹脂は、たとえば改質される吸水性樹脂に不活性な無機質粉末を混合し、ついで攪拌下に架橋剤の水溶液を加えるか、架橋剤と水とを別々に加えるかする。そののち反応系内を所定温度に昇温させ、架橋反応を行ないつつ、添加した水を常圧～減圧下で系外に留去させて、所望の吸水性樹脂をうることができる。

改質された吸水性樹脂をうる他の方法としては、改質される吸水性樹脂に不活性な無機質粉末を混合し、あらかじめ所定温度に昇温してお

- 14 -

き、ついで攪拌下に架橋剤水溶液を加えるか、架橋剤と水とを別々に加えるかのいずれかの方法により添加し、そののち所定温度に保持して架橋反応と乾燥とを行なう方法がある。

上記のごとき製法において、架橋剤および水の添加方法にはとくに制限はなく、これら所定量を吸水性樹脂に実質的に均一に添加できるかぎり、いずれの方法をも採用できるが、工業的見地からは、シャワリング方式やスプレー方式を採用するのがよい。

改質される吸水性樹脂に架橋剤および水を前記のような方法で添加する際、または添加したのちの攪拌方法にはとくに制限はなく、これらの成分が実質的に均一になる限りいずれの方法をも採用でき、たとえば各種形状の攪拌羽根をもつ攪拌機、風力式攪拌機、ニーダー、パイプラインミキサーなどをそのまま用いることができる。

前記架橋反応を円滑に行なうための温度条件は、使用する架橋剤の種類、不活性な無機質粉

末の種類および量、改質された吸水性樹脂の用途などにより異なるため一概にはきめられないが、通常40～150℃の範囲で反応させるのが好ましい。

本発明の方法によりえられた改質された吸水性樹脂は、吸水能および吸水速度が大きく、吸水後のゲルがさらっとした感じでゲル強度の高いゲルがえられる。また本発明の方法によると、上記のごとき改質された吸水性樹脂が容易に、しかも効率よく製造される。

つぎに本発明の方法を実施例にもとづき説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

実施例 1

ポリアクリル酸カリウム塩架橋物の粉末（荒川化学工業株式会社のアラソープ）100gおよびアエロジル 200（平均粒径約 0.012 μ m、日本アエロジル株式会社の微粒子状シリカ）3gを300mlの三口セパラブルフラスコに入れ、攪拌機で充分攪拌したのち、攪拌をつづけながら、エチレング

- 15 -

リコールジグリシジルエーテル 0.20gと水25gとからなる溶液を徐々に加え、均一な分散状態にした。そののち加熱し、約120℃で水を留去させながら約1時間架橋させた。ついで減圧下（約30mmHg）にて約10分間残存する水を留去させ、改質された吸水性樹脂95gをえた。

えられた吸水性樹脂を用いて下記方法により、吸水能、吸水速度、吸水後のゲル強度およびべとつきを測定した。それらの結果を架橋反応中の吸水性樹脂の状態とともに第1表に示す。

（吸水能）

200mlのビーカーに distilled water 150gと本発明でえられた吸水性樹脂 0.12gとを加え、30分間放置したのち、200メッシュの金網で濾別し、濾出してくる水の重量を測定し、下式により吸水能を算出。

$$\text{吸水能} = \frac{\text{初めに添加した水の重量} - \text{濾出してきた水の重量}}{\text{吸水性樹脂の重量}}$$

（吸水速度）

あらかじめ100mlビーカーに生理食塩水(0.9

- 16 -

%食塩水) 50gと攪拌子とを入れ、マグネチックスターラーにて800rpmの速度で攪拌しておき、この中に吸水性樹脂 2.0gを投入すると、吸水膨潤作用にてゲル化がおこり、流動性が減少して攪拌中心の水流通が消える。吸水性樹脂投入から溶が消失するまでに要した時間を測定し、吸水速度とする。

（ゲル強度）

生理食塩水60gと吸水性樹脂 2.0gとを混合してゲル（以下、30倍ゲルという）を作成し、阪尾理機株式会社のネオカードメーターによりゲルの硬さを測定。ここでゲルの硬さとはゲルの破断に至るまでの弾性力をいう。

（ゲルのべとつき）

一般に破断力のあらわれるものは粘着力がなく、一方粘着力のあらわれるものは破断力がないという傾向がある。そこでネオカードメーターにより30倍ゲルの破断力または粘着力を求めて、これらの測定値よりゲルのべとつきを評価。ここで破断力とは弾性力の限界に対し、弾性体

- 17 -

- 18 -

を破壊させる力をいい、粘弾力とはゲルを流動させることに対する摩擦力の形で働くみかけの粘性をいう。

実施例 2～13ならびに比較例 2 および 5

第1表に示す反応系組成にて実施例1と同様にして改質された吸水性樹脂をえ、物性を評価した。その結果を架橋反応中の吸水性樹脂の状態とともに第1表に示す。

なお第1表中のでんぶん-アクリル酸ナトリウムグラフト共重合体架橋物は一般市販品、アクリルアミド/アクリル酸カリウム塩/2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸カリウム塩の3元共重合体はモル比 3/4/3 の3元共重合体、EGDG はエチレングリコールジグリシルエーテルを示す。

比較例 1

アラソープ100gを1ℓの3つロセバラブルフラスコに入れ、メタノール200gを加え、攪拌機で充分攪拌して分散させたのち、エチレングリコールジグリシルエーテル 0.20gとメタノー

ール100gと水30gとの溶液を滴下しながら加えた。滴下しおえるとスラリー状態になった。そのうち加熱し、メタノールと水とを留去させながら架橋させた。ついで減圧下(30mmHg)で30分間残存するメタノールと水とを留去させ、吸水性樹脂90gをえた。

えられた吸水性樹脂を実施例1と同様にして評価し、その結果を架橋反応中の吸水性樹脂の状態とともに第1表に示した。

比較例 3～4 および 6

第1表に示す反応系組成にて、実施例1と同様にして改質された吸水性樹脂をえようとしたが、いずれも水添加中または反応中にプロッキングがおり、目的物がえられなかった。



実施例 番号	反 応 系 組 成				収量 (%)	反応中 の 状 態	吸水 能	吸水 速度 (秒)	ゲ ル 物 性		
	吸水性 樹脂 100g	無機質 粉 末 (%)	架橋剤 (%)	溶 媒 (%)					硬 さ ($\times 10^{-5}$) (dynes/cm ²)	破断力 ($\times 10^{-4}$) (dynes/cm ²)	粘 稠 力 ($\times 10^{-4}$) (dynes/cm ³)
1	アラソープ	アエロジル 200 (3)	EGDG (0.2)	水 (25)	95	良好	330	0.6	38.32	12.94	—
2	A※	“(%)	“(%)	“(%)	96	“	360	0.8	30.77	9.76	—
3	B※※	“(%)	“(%)	“(%)	“	“	310	0.5	41.27	14.21	—
4	アラソープ	“(%)	“(%)	“(10)	“	“	460	0.7	28.61	10.22	—
5	“	“(%)	“(%)	“(50)	“	“	290	0.4	43.29	15.30	—
6	“	“(%)	“(0.05)	“(25)	95	“	620	0.9	25.20	8.24	—
7	“	“(%)	“(1.0)	“(%)	96	“	190	0.4	44.02	15.89	—
8	“	“(1)	“(0.2)	“(%)	94	“	360	0.6	31.73	10.12	—
9	“	“(10)	“(%)	“(%)	103	“	300	0.5	37.31	14.03	—
10	“	TiO ₂ (3)	“(%)	“(%)	95	“	410	0.8	30.08	10.00	—
11	“	Al ₂ O ₃ (3)	“(%)	“(%)	“	“	370	0.6	33.72	11.71	—
12	“	アエロジル 200 (3)	エピクロルヒ ドリン(0.3)	“(%)	“	“	460	0.7	28.91	8.76	—
13	“	“(%)	塩化マグネ シウム(0.6)	“(%)	“	“	280	0.4	39.11	13.19	—
比較例 1	“	—	EGDG (0.2)	メタノール (300) 水 (30)	90	“	350	0.5	36.37	12.74	—
2	“	アエロジル 200 (3)	“(%)	メタノール (25)	93	“	760	0.6	0.62	—	4.81
3	“	—	“(%)	水 (3)	—	プロフキ ング	—	—	—	—	—
4	“	アエロジル 200 (20)	“(%)	“(120)	—	“	—	—	—	—	—
5	“	“(3)	“(%)	“(3)	92	良好	690	0.7	7.53	—	5.02
6	“	“(0.5)	“(%)	“(25)	—	プロフキ ング	—	—	—	—	—

※ A—でんぶん-アクリル酸ナトリウムグラフト共重合体架橋物

※※ B—アクリルアミド/アクリル酸カリウム塩/2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン
酸カリウム塩3元共重合体架橋物

手続補正書(自発)

昭和59年6月1日

特許庁長官 若 杉 和 夫 殿



1 事件の表示

昭和59年特許願第19064号

2 発明の名称

吸水性樹脂の製法

3 補正をする者

住 所 大阪市東区平野町一丁目二一

名 称 荒川化学工業株式会社

代表者 荒 川 善 正

4 代 理 人 〒 540

住 所 大阪市東区京橋3丁目6の番地 北川ビル

氏 名 (6522) 弁護士 朝 日 奈 宗 太

電話 (06) 943-8922 (代)

方式
審査

- 1 -

7 添付書類の目録

(1) 補正された特許請求の範囲

1 通

5 補正の対象

- (1) 明細書の「特許請求の範囲」の欄
- (2) 明細書の「発明の詳細な説明」の欄

6 補正の内容

- (1) 明細書の「特許請求の範囲」を別紙「補正された特許請求の範囲」のとおり補正する。
- (2) 明細書5頁4行の「水を」を「水(吸水性樹脂の固形分に対し 5~65% (重量%、以下同様)に相当する)を」と補正する。
- (3) 同12頁1行の「5~100部」を「5~65部」と補正する。
- (4) 同12頁17行の「100部」を「65部」と補正する。
- (5) 同13頁1~2行の「なったり、……する。」を「なる。」と補正する。
- (6) 同13頁3行の「1~100部」を「5~65部」と補正する。
- (7) 同14頁4行の「(重量%、以下同様)」を削除する。

- 2 -

補正された特許請求の範囲

「1 カルボキシレートを含む単量体単位を重合体の構成成分として含有する吸水性樹脂および不活性な無機質粉末の存在下に、架橋剤および水(吸水性樹脂の固形分に対し 5~65 重量%に相当する)を吸収せしめ、ついで脱脂下に加熱して架橋反応と水の除去とを行なわせることを特徴とする改質された吸水性樹脂の製法。

2 前記吸水性樹脂が(メタ)アクリル酸重合体の架橋物、多量類(メタ)アクリル酸グラフト共重合体の架橋物、(メタ)アクリル酸-アクリルアミド-スルホン化アクリルアミド三元共重合体の架橋物およびこれらのアルカリ金属塩またはアルカリ土類金属塩よりなる群からえられた少なくとも1種である特許請求の範囲第1項記載の製法。

3 前記の不活性な無機質粉末が微粒子状シリカ、二酸化チタン粉末およびアルミナ粉末よ

りなる群から選ばれた少なくとも1種である
特許請求の範囲第1項記載の製法。

- 4 前記架橋剤がジグリシジルエーテル系化合物、多価金属塩およびハロエポキシ系化合物よりなる群から選ばれた少なくとも1種である特許請求の範囲第1項記載の製法。」

以 上